

PAT-NO: JP410168161A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10168161 A

TITLE: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND  
SEMICONDUCTOR DEVICE  
USING THE SAME

PUBN-DATE: June 23, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HOSOKAWA, TOSHITSUGU

HARADA, TADAAKI

IKEMURA, KAZUHIRO

MISUMI, SADAHITO

NISHIOKA, TSUTOMU

TANIGUCHI, TAKASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NITTO DENKO CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08333952

APPL-DATE: December 13, 1996

INT-CL (IPC): C08G059/40, C08L063/02 , H01L023/29 ,  
H01L023/31

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermosetting resin composition excellent in storage stability and to produce a semiconductor device having high reliability by using the resin composition.

SOLUTION: This semiconductor device is obtained by sealing a semiconductor element by using a thermosetting resin composition comprising a thermosetting resin and a curing agent and containing the following components X to Y. The component X: a curing accelerator-containing microcapsule having a core/shell structure in which the core part comprising a curing accelerator is coated with a shell comprising a thermoplastic resin. The component Y: inorganic filler whose particle diameter is set to 0.5-1.5 times based on particle diameter of the curing accelerator-containing microcapsule which is the above X component.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-168161

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 59/40

C 0 8 G 59/40

C 0 8 L 63/02

C 0 8 L 63/02

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/30

R

23/31

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平8-333952

(22)出願日

平成8年(1996)12月13日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 細川 敏嗣

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 原田 忠昭

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 池村 和弘

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置

(57)【要約】

【課題】貯蔵安定性に優れた熱硬化性樹脂組成物と、それを用いて得られる高い信頼性を有する半導体装置を提供する。

【解決手段】熱硬化性樹脂組成物と、硬化剤とを含む熱硬化性樹脂組成物であって、下記の(X)～(Y)成分を含有する熱硬化性樹脂組成物を用いて半導体素子を封止して得られる半導体装置である。

(X)硬化促進剤からなるコア部が、熱可塑性樹脂からなるシェル部で被覆されたコア/シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル。

(Y)粒径が上記(X)成分である硬化促進剤含有マイクロカプセルの粒径の0.5～1.5倍に設定された無機質充填剤。

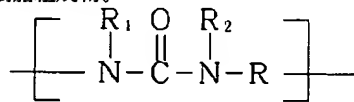
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂組成物と、硬化剤とを含む熱硬化性樹脂組成物であって、下記の(X)～(Y)成分を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

(X) 硬化促進剤からなるコア部が、熱可塑性樹脂からなるシェル部で被覆されたコア/シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル。

(Y) 粒径が上記(X)成分である硬化促進剤含有マイクロカプセルの平均粒径の0.5～1.5倍に設定された無機質充填剤。

【請求項2】 上記(X)成分である硬化促進剤含有マイクロカプセルの平均粒径が0.05～10μmであり、かつ最大粒径が20μm以下に設定されている請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。



〔上記式(1)において、Rは2価の有機基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はいずれも水素原子または1価の有機基であって、相互に同じであっても異なってもよい。〕

【請求項6】 上記(Y)成分である無機質充填剤が、球状無機質充填剤および摩砕処理済み無機質充填剤の少なくとも一方である請求項1～5のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、貯蔵安定性および均一硬化性に優れたエポキシ樹脂組成物およびそれを用いた信頼性の高い半導体装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】トランジスタ、IC、LSI等の半導体素子は、一般にエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を用いた熱硬化性組成物を用いて封止され半導体装置化されている。この種の熱硬化性樹脂組成物としては、一般に、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂とともに、硬化剤、硬化促進剤および無機質充填剤が配合されている。

【0003】しかしながら、上記熱硬化性樹脂組成物は、予め、硬化促進剤を配合しておく、硬化反応が促進するために、通常は、使用する直前に硬化促進剤を混合して用いられる。このような熱硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を別に保存しておく必要に応じて配合し混合するが、混合後の可使時間が比較的短いため多量に混合することができず、従って、多量に使用する場合は、少量ずつ複数回に分けて配合しなければならず、作業能率が極めて悪いものである。

【0004】一方、このような問題を解決するものとして、例えば、エポキシ樹脂をシェル部(壁膜)形成材料※50

\*【請求項3】 上記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であり、かつ、上記硬化剤がフェノール樹脂である請求項1または2記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 上記(X)である硬化促進剤含有マイクロカプセルの粒径に対するシェル部の厚みの比率が3～25%である請求項1～3のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 上記(X)成分である硬化促進剤含有マイクロカプセルのシェル部を形成する熱可塑性樹脂が、下記の一般式(1)で表される繰り返し単位を主要構成成分とするポリウレアである請求項1～4のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【化1】

…(1)

※として用いたマイクロカプセル内に硬化促進剤を封入した、硬化促進剤含有マイクロカプセルを含有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物が提案されている(特開平1-242616号公報)。さらに、上記マイクロカプセルのシェル部形成材料として、上記エポキシ樹脂以外に、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルエステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルトルエン、アクリルゴム等の各種重合体や、塩化ビニリデンやアクリロニトリル、メタクリル酸等のエチレン系単体を主成分の単体として得られる重合体を用いた硬化促進剤含有マイクロカプセルを含有するエポキシ樹脂組成物が種々提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような各種の硬化促進剤含有マイクロカプセルを他の成分とともに配合し混練するエポキシ樹脂組成物の製造工程の際に、その熔融混練時に上記硬化促進剤含有マイクロカプセルが破壊されてしまい、内包された硬化促進剤が放出されるという問題が生じる。その結果、得られたエポキシ樹脂組成物には放出された硬化促進剤が混合しているため、従来のように貯蔵時の保存安定性に劣る。また、これを半導体封止材料として用いた場合、流動性に劣るために、均一な樹脂封止によるパッケージが得られ難いという問題が発生する。

【0006】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、貯蔵安定性に優れた熱硬化性樹脂組成物と、それを用いて得られる高い信頼性を有する半導体装置の提供をその目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するた

め、本発明は、熱硬化性樹脂組成物と、硬化剤とを含む熱硬化性樹脂組成物であって、下記の(X)～(Y)成分を含有する熱硬化性樹脂組成物を第1の要旨とし、さらに、この熱硬化性樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置を第2の要旨とする。

(X) 硬化促進剤からなるコア部が、熱可塑性樹脂からなるシェル部で被覆されたコア／シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル。

(Y) 粒径が上記 (X) 成分である硬化促進剤含有マイクロカプセルの粒径の0.5~1.5倍に設定された無機質充填剤。

【0008】すなわち、本発明者らは、熱硬化性樹脂組成物の製造時においても、硬化促進剤含有マイクロカプセルが破壊されることなく、マイクロカプセルが組成物全体に均一に分散された熱硬化性樹脂組成物を得るために一連の研究を重ねた。その結果、硬化促進剤からなるコア部が、熱可塑性樹脂からなるシェル部で被覆されたコア／シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）とともに、この硬化促進剤含有マイクロカプセルの粒径に対して0.5～1.5倍となるよう設定された粒径を有する無機質充填剤（Y成分）を用いると、この無機質充填剤（Y成分）が上記マイクロカプセルの周囲に存在して滑剤的な作用を示すために、上記マイクロカプセルの破壊が防止されることを突き止めた。従って、内包された硬化促進剤が放出されることなく、貯蔵安定性が向上するとともに、これを半導体封止材料として用いた場合、流動性が低下することもないため、\*

\* 均一な樹脂封止による半導体パッケージが得られることを見出し本発明に到達した。

【0009】

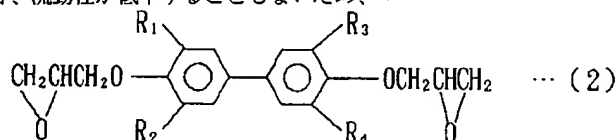
【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【００１０】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂および硬化剤とともに、さらに、硬化促進剤含有マイクロカプセル（Ｘ成分）と、特定の粒径に設定された無機質充填剤（Ｙ成分）を用いて得られるものであって、通常、粉末状もしくはそれを打錠したタブレット状になっている。

【0011】上記熱硬化性樹脂としては、特に限定するものではなく、エポキシ樹脂、マレイミド化合物等の従来公知の各種熱硬化性樹脂があげられ、用途によって適宜に選択される。例えば、半導体封止用材料としては、一般には、エポキシ樹脂が汎用されている。上記エポキシ樹脂としては、特に限定するものではなく、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ノボラックビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン系エポキシ樹脂等があげられる。なかでも、低粘度で低吸湿性を備えているという点から、下記的一般式(2)で表されるビフェニル型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

【0012】

【化.2】



〔上記式(2)において、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であって、相互に同じであっても異なってもよい。〕

【0013】上記式(2)において、 $R_1 \sim R_4$  として、水素原子、メチル基を有するものが好ましく、特にそのなかでも、水素原子が70重量%以下で、残りがメチル基となるものが、低吸湿性および反応性の点から一層好ましい。

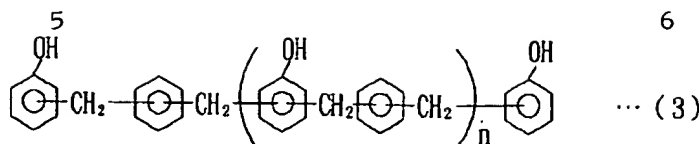
【0014】このようなビフェニル型エポキシ樹脂とし 40  
ては、エポキシ当量160～350、軟化点50～15  
0℃のものが好ましい。

【0015】上記熱硬化性樹脂とともに用いられる硬化剤としては、上記熱硬化性樹脂に対して硬化作用を奏するものであれば特に限定するものではなく各種硬化剤が※

※用いられる。例えば、上記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を使用する場合には、硬化剤としてフェノール樹脂が一般に用いられる。上記フェノール樹脂としては、特に限定するものではなく従来からエポキシ樹脂の硬化剤として作用する各種フェノール樹脂が用いられる。なかでも、フェノールアラルキル樹脂を用いることが好ましく、具体的には下記的一般式(3)で表されるフェノールアラルキル樹脂を用いることが特に好ましい。

【0016】

【化3】



〔上記式(3)において、nは0～40である。〕

【0017】上記式(3)において、繰返し数nは0～40の範囲が好ましく、特に好ましくはn=0～30の範囲である。

【0018】上記一般式(3)で表されるフェノールアルキル樹脂は、水酸基当量150～220、軟化点40～110℃が好ましく、より好ましくは水酸基当量150～200、軟化点50～90℃である。

【0019】上記熱硬化性樹脂と硬化剤の配合割合は、例えば、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用い、かつ、硬化剤としてフェノール樹脂を用いた場合、上記エポキシ樹脂成分中のエポキシ基1当量当たりフェノール樹脂中の水酸基が0.8～1.2当量となるように配合することが好適である。より好適なのは0.9～1.1当量である。

【0020】上記熱硬化性樹脂および硬化剤とともに用いられる硬化促進剤含有マイクロカプセル(X成分)は、硬化促進剤からなるコア部が、熱可塑性樹脂からなるシェル部で被覆されたコア/シェル構造を有するマイクロカプセルである。

【0021】上記コア部として内包される硬化促進剤としては、特に限定するものではなく従来公知のものが用いられる。そして、この場合、マイクロカプセルを調製する際の作業性や得られるマイクロカプセルの特性の点から、常温で液状を有するものが好ましい。なお、常温で液状とは、硬化促進剤自身の性状が常温で液状を示す場合の他、常温で固体であっても任意の有機溶剤等に溶解もしくは分散させて液状にしたものをも含む。

【0022】そして、上記硬化促進剤としては、例えば、アミン系、イミダゾール系、リン系、ホウ素系、リン-ホウ素系等の硬化促進剤があげられる。具体的には、エチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン等のアルキル置換グアニジン類、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(4-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素等の3-置換フェニル-1,1-ジメチル尿素類、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン等のイミダゾリン類、2-アミノピリジン等のモノアミノピリジン類、N,N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル)アミン-N'-ラクトイミド等のアミンイミド系類、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、フェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン/トリフェニルボラン錯体、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等の有機リン系化合物、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン等のジアザビシクロウンデセン系化合物等があげられる。なかでも、硬化促進剤含有マイクロカプセルの作製の容易さ、取扱いの容易さという点から、上記トリフェニルホスフィン等の有機リン系化合物やイミダゾール系化合物が好適に用いられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

\*ミダゾリン等のイミダゾリン類、2-アミノピリジン等のモノアミノピリジン類、N,N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル)アミン-N'-ラクトイミド等のアミンイミド系類、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、フェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン/トリフェニルボラン錯体、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等の有機リン系化合物、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン等のジアザビシクロウンデセン系化合物等があげられる。なかでも、硬化促進剤含有マイクロカプセルの作製の容易さ、取扱いの容易さという点から、上記トリフェニルホスフィン等の有機リン系化合物やイミダゾール系化合物が好適に用いられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

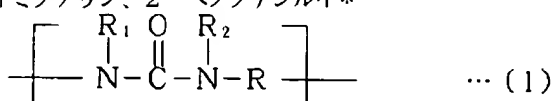
【0023】また、マイクロカプセルのシェル部(壁膜)内に内包することができる有機溶剤としては、常温で液状であれば特に限定するものではないが、少なくともシェル部(壁膜)を溶解しないものを選択する必要がある。具体的には、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、塩化メチレン、キシレン、トルエン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤の他、フェニルキシリルエタン、ジアルキルナフタレン等のオイル類を用いることができる。

【0024】上記シェル部(壁膜)を形成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリウレア、ポリウレタン、アミノ樹脂、アクリル樹脂等があげられる。なかでも、貯蔵時の安定性と、硬化物成形時のシェル部の破壊容易性等を考慮した場合、ポリウレアが好適である。

【0025】上記ポリウレアとしては、特に下記の一般式(1)で表される繰返し単位を主要構成成分とする重合体が好ましい。

【0026】

【化4】



〔上記式(1)において、Rは2価の有機基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はいずれも水素原子または1価の有機基であって、相互に同じであっても異なってもよい。〕

【0027】上記のように、式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ としては、水素原子または1価の有機基であり、 $R$ は2価の有機基である。

【0028】上記式(1)で表される繰り返し単位を主要構成成分とする重合体は、例えば、多価イソシアネート類と多価アミン類との重付加反応によって得られる。あるいは、多価イソシアネート類と水との反応によって得られる。

【0029】上記多価イソシアネート類としては、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよく、具体的には、 $m$ -フェニレンジイソシアネート、 $p$ -フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキセン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキセン-1,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、 $p$ -フェニレンジイソチオシアネート、キシリレン-1,4-ジイソチオシアネート、エチレンジイソチオシアネート等のトリイソシアネート類、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物、2,4-トリレンジイソシアネートとブレンツカテコールとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリフェニルジメチレントリイソシアネート、テトラフェニルトリメチレントライイソシアネート、ペンタフェニルテトラメチレンペンタイソシアネート、リジンイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族多価イソシアネートの三量体のようなイソシアネートプレポリマー等があげられる。これらは単独もしくは2種以上併せて用いられる。

【0030】上記多価イソシアネート類のなかでもマイクロカプセルを調製する際の造膜性や機械的強度の点から、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリフェニルジメチレントリイソシアネート等のポリメチレンポリフェニルイソシアネート類に代表されるイソシアネートプレポリマーを用い

ることが好ましい。

【0031】一方、上記多価イソシアネート類と反応させる多価アミン類としては、分子内に2個以上のアミノ基を有する化合物であればよく、具体的にはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン、1,12-ドデカメチレンジアミン、 $o$ -フェニレンジアミン、 $m$ -フェニレンジアミン、 $p$ -フェニレンジアミン、 $o$ -キシリレンジアミン、 $m$ -キシリレンジアミン、 $p$ -キシリレンジアミン、メンタンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、スピロアセタル系ジアミン等があげられる。これらは単独もしくは2種以上併せて用いられる。

【0032】また、上記多価イソシアネート類と水との反応では、まず、多価イソシアネート類の加水分解によってアミンが形成され、このアミンが未反応のイソシアネート基と反応(いわゆる自己重付加反応)することによって、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を主要構成成分とする重合体が形成される。

【0033】上記硬化促進剤含有マイクロカプセルは、マイクロカプセル化することができるならば特に限定するものではなく従来公知の各種方法にて調製することができる。特に界面重合法を用いて、シェル部(壁膜)を形成しマイクロカプセル化することが、シェル部(壁膜)の均質化や壁膜厚みの調整という観点から好ましい。

【0034】上記界面重合法による硬化促進剤含有マイクロカプセルは、例えば、つぎのようにして得られる。すなわち、液状の硬化促進剤をコア成分として、ここに多価イソシアネート類を溶解させる。このようにして得られる溶液は油状であって、これを水相中に油相として油滴状に分散させてO/W型(油相/水相型)のエマルジョンを作製する。このとき、分散した各油滴の平均粒径は0.05~50 $\mu$ m、好ましくは0.05~10 $\mu$ m程度とすることが、重合中のエマルジョンの安定性の点から好ましい。

【0035】一方、固体状の硬化促進剤を有機溶剤に溶解してコア成分とする場合には、S/O/W(固相/油相/水相)タイプのエマルジョンとなる。また、このエマルジョンタイプは硬化促進剤が親油性の場合であり、硬化促進剤が親水性を有する場合には上記エマルジョンタイプに形成され難いが、この場合には溶解度の調整を行うことによりO/O(油相/油相)型のエマルジョンタイプや、S/O/O(固相/油相/油相)型のエマルジョンタイプとして界面重合を行えばよい。

【0036】ついで、上記エマルジョンの水相に、多価アミン或多価アルコールを添加することによって、油相中の多価イソシアネートとの間で界面重合させ重付加反

応を行い、好ましくはポリウレタ系の重合体をシェル部（壁膜）とする、硬化促進剤含有マイクロカプセルが得られる。

【0037】このようにして得られた硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）は、コア／シェル構造の形態をとり、シェル部内にコア成分として硬化促進剤を内包してなるものである。そして、この硬化促進剤含有マイクロカプセルは、従来からの公知の手段、例えば、遠心分離後に乾燥したり、噴霧乾燥したりする手段によって単離することができる。また、例えば、上記熱硬化性樹脂や硬化剤中に溶解混合させることができる。この際、必要に応じてマイクロカプセル中の有機溶剤を減圧乾燥等の手段を併用して除去することもできる。

【0038】この硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）の平均粒径は、後述のように、マイクロカプセル自身の安定性、エポキシ樹脂組成物の製造の際に加わる剪断力、均一分散性等を考慮して0.05～10μmの範囲に設定することが好ましく、より好ましくは0.1～4μmの範囲である。さらに、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）の最大粒径が20μm以下となるように設定することが好ましい。すなわち、硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）の平均粒径を上記範囲に設定することにより、熱硬化性樹脂組成物の製造の際の剪断力によるマイクロカプセル破壊を抑制することができる。また、上記平均粒径とともに最大粒径を20μm以下に設定することにより、熱硬化性樹脂中への均一分散を図ることができる。なお、本発明において、この硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）の形状としては球状が好ましいが楕円状であってもよい。そして、このマイクロカプセルの形状が真球状ではなく楕円状や扁平状等のように一律に粒径が定まらない場合には、その最長径と最短径との単純平均値を平均粒径とする。

【0039】この硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）において、内包される硬化促進剤の量は、マイクロカプセル全量の5～70重量%に設定することが好ましく、特に好ましくは10～50重量%である。すなわち、硬化促進剤の内包量が5重量%未満では、硬化反応の時間が長過ぎて、反応性に乏しくなり、逆に硬化促進剤の内包量が70重量%を超えるとシェル部（壁膜）の厚みが薄過ぎて内包される硬化促進剤（コア成分）の隔離性や機械的強度に乏しくなる恐れがあるからである。

【0040】また、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）の粒径に対するシェル部（壁膜）厚みの比率は3～25%に設定することが好ましく、特に好ましくは5～25%に設定される。すなわち、上記比率が3%未満では熱硬化性樹脂組成物製造時の混練工程において加わるシヤに対して充分な機械的強度が得られず、また、25%を超えると内包される硬化促進剤の放出が不充分となる傾向がみられるからである。

【0041】そして、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）の配合量は、エポキシ樹脂100重量部（以下「部」と略す）に対して0.1～30部に設定することが好ましい。特に好ましくは5～15部の割合である。すなわち、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）の配合量が、0.1部未満では、硬化速度が遅過ぎて強度の低下を引き起こし、30部を超えると、硬化速度が速過ぎて流動性が損なわれるからである。

【0042】上記硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）とともに用いられる無機質充填剤（Y成分）としては、シリカ、クレー、石膏、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミナ、酸化ベリリウム、炭化ケイ素、窒素ケイ素等があげられる。なかでも、球状無機質充填剤、摩砕処理済み無機質充填剤が好ましく用いられ、具体的には、摩砕処理済みの結晶性シリカ、球状溶融シリカが特に好ましく用いられる。

【0043】そして、上記無機質充填剤（Y成分）の粒径が、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）の粒径の0.5～1.5倍となるよう設定する必要がある。特に好ましくは硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）の粒径の0.7～1.2倍である。すなわち、無機質充填剤（Y成分）の粒径が硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）の粒径の0.5倍未満のように小さいと、分散性に劣るとともに、無機質充填剤自体が凝集し易くなる。逆に1.5倍を超えて大きいと、分散性に劣る結果となるからである。このように、無機質充填剤（Y成分）の粒径を硬化促進剤含有マイクロカプセル（X成分）の粒径に対して0.5～1.5倍の範囲に設定することにより、上記特定の粒径に設定された無機質充填剤（Y成分）が上記硬化促進剤含有マイクロカプセルに対して滑剤的な作用を示すために、各成分の混練時における上記マイクロカプセルの破壊が防止されるようになる。

【0044】そして、無機質充填剤全体の配合量としては、上記特定の粒径に設定された無機質充填剤（Y成分）も含め、熱硬化性樹脂組成物全体の70重量%以上に設定することが好ましい。特に好ましくは80～95重量%である。すなわち、無機質充填剤全体の配合量が70重量%未満では、半田耐熱性が大幅に低下する傾向がみられるからである。なお、上記特定の粒径に設定された無機質充填剤（Y成分）以外の無機質充填剤としては、上記Y成分と同様のもの、例えば、シリカ、クレー、石膏、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミナ、酸化ベリリウム、炭化ケイ素、窒素ケイ素等があげられる。なかでも、上記と同様、球状無機質充填剤、摩砕処理済み無機質充填剤が好ましく用いられ、具体的には、摩砕処理済みの結晶性シリカ、球状溶融シリカが特に好ましく用いられる。

【0045】上記無機質充填剤全体中において、上記特定の粒径に設定された無機質充填剤（Y成分）の配合量



11

は、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル(X成分)の配合量の0.5倍以上に設定することが好ましく、より好ましくはX成分の配合量の0.5~30倍の範囲である。すなわち、Y成分の配合量がX成分の配合量の0.5倍未満のように少な過ぎると、硬化促進剤含有マイクロカプセルの分散性が悪くなることがあり、得られる硬化体に硬化むらの発生が生ずるおそれがある。また、Y成分の配合量がX成分の配合量の30倍を超えて多過ぎると、トランスファー成形時に樹脂系の熔融粘度が高くなり不都合が生じるおそれがあるからである。

【0046】なお、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上記熱硬化性樹脂、硬化剤、硬化促進剤含有マイクロカプセル(X成分)および特定の無機質充填剤(Y成分)と通常の無機質充填剤以外に、必要に応じて他の添加剤を適宜に配合することができる。

【0047】上記他の添加剤としては、例えば、難燃剤、ワックス等があげられる。

【0048】上記難燃剤としては、ノボラック型ブロム化エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0049】上記ワックスとしては、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸カルシウム等の化合物があげられ、単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0050】さらに、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上記他の添加材以外にシリコンオイルおよびシリコンゴム、合成ゴム等の成分を配合して低応力化を図ったり、耐湿信頼性テストにおける信頼性向上を目的としてハイドロタルサイト類、水酸化ビスマス等のイオントラップ剤を配合してもよい。

【0051】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、例えば、つぎのようにして製造することができる。まず、先に述べたように、界面重合法にて、硬化促進剤含有マイクロカプセル(X成分)を作製する。

【0052】ついで、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル(X成分)とともに、残りの他の成分を全て混合した後、ミキシングロール機等の混練機にかけ加熱状態で混練りして熔融混合する。このとき、硬化促進剤含有マイクロカプセル(X成分)には熱と剪断力が働くが、この段階では熱安定性が良好であり、このマイクロカプセルには封止成形時に簡単にシェル部(壁膜)が熱により破壊される性質を有する熱可塑性樹脂がシェル部(壁膜)形成材料として用いられている。特にこの熱可塑性樹脂としてポリウレアが好適に用いられる。また、先に述べたように、マイクロカプセルに加わる剪断力に対しては、マイクロカプセルの平均粒径を0.05~10 $\mu$ m、好ましくは0.1~4 $\mu$ mの範囲に設定することがマイクロカプセルの安定性および分散性の点から好ましい。

12

【0053】つぎに、これを室温にて冷却した後、公知の手段によって粉碎し、必要に応じて打錠するという一連の工程を経由することにより目的とする熱硬化性樹脂組成物を製造することができる。

【0054】本発明において、上記熱硬化性樹脂組成物を用いてなる半導体素子の封止は、特に限定するものではなく、通常のトランスファー成形等の公知のモールド方法により行うことができる。

【0055】このようにして得られる半導体装置は、前記硬化促進剤含有マイクロカプセル(X成分)とともに、その粒径が上記マイクロカプセルの粒径に対して0.5~1.5倍に設定された無機質充填剤(Y成分)を用いた熱硬化性樹脂組成物によって樹脂封止されているため、保存安定性に優れた熱硬化性樹脂組成物による樹脂封止によって、パッケージ製造時の流動性の低下も生ずることなく均一な半導体パッケージが得られる。

【0056】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0057】実施例に先立ち、下記に示す方法に従って硬化促進剤含有マイクロカプセルを作製した。

【0058】〔硬化促進剤含有マイクロカプセルC1〕前述の界面重合法にて作製した。すなわち、より詳しく述べると、キシリレンジイソシアネート3モルと、トリメチロールプロパン1モルとの付加物10部を、硬化剤としてのトリフェニルホスフィン4部に均一に溶解させて油相を調製した。また、蒸留水95部とポリビニルアルコール5部からなる水相を別途調製し、このなかに上記調製した油相を添加してホモミキサー(8000rpm)にて乳化しエマルジョン状態にし、これを還流管、攪拌機、滴下ローートを備えた重合反応器に仕込んだ。

【0059】一方、トリエチレンテトラミン3部を含む水溶液13部を調製し、これを上記重合反応器に備えた滴下ローート内に入れ、反応器中のエマルジョンに滴下して70℃で3時間重合を行い、マイクロカプセルC1を作製した。このようにしてトリフェニルホスフィンを内包したポリウレアシェル〔粒径に対するシェル厚み比率20%:R<sub>1</sub>が水素、R<sub>2</sub>が水素である前記式(1)で表される繰返し単位を主要構成成分とする〕構造のマイクロカプセルC1を製造した(平均粒径1 $\mu$ mで、最大粒径8 $\mu$ m)。

【0060】〔硬化促進剤含有マイクロカプセルC2〕前述の界面重合法にて作製した。作製方法は、上述と同一であるが、乳化しエマルジョンを作製する際のホモミキサーを3000rpmで行った。このようにしてトリフェニルホスフィンを内包したポリウレアシェル〔粒径に対するシェル厚み比率20%:R<sub>1</sub>が水素、R<sub>2</sub>が水素である前記式(1)で表される繰返し単位を主要構成成分とする〕構造のマイクロカプセルC2を製造した(平均粒径15 $\mu$ mで、最大粒径30 $\mu$ m)。

【0061】一方、下記に示す各成分を準備した。

13

【0062】〔熱硬化性樹脂A1〕4,4'-ビス  
(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-  
テトラメチルビフェニルエポキシ樹脂(エポキシ当量  
200)

【0063】〔熱硬化性樹脂A2〕クレゾールノボラック  
型エポキシ樹脂(エポキシ当量198)

【0064】〔硬化剤B1〕前記一般式(3)で表され  
るフェノールアラキル樹脂(水酸基当量175:式  
(3)中、 $n=0\sim 21$ )

【0065】〔無機質充填剤D1〕平均粒径0.7 $\mu$ m 10  
の球状溶融シリカ粉末

【0066】〔無機質充填剤D2〕平均粒径1.2 $\mu$ m  
の球状溶融シリカ粉末

【0067】〔無機質充填剤D3〕平均粒径2.0 $\mu$ m  
の球状溶融シリカ粉末

【0068】〔無機質充填剤D4〕平均粒径0.1 $\mu$ m  
の球状溶融シリカ粉末

【0069】〔無機質充填剤D5〕球状溶融シリカ粉末  
(平均粒径:30 $\mu$ m)70重量%(混合シリカ粉末中  
の占める割合)と、摩砕処理済みの結晶性シリカ粉末 20  
(平均粒径:6 $\mu$ m)30重量%(混合シリカ粉末中の  
占める割合)からなる混合シリカ粉末を用いた。

【0070】

【実施例1~4、比較例1~4】下記の表1および表2  
に示す各成分を同表に示す割合で配合し、ミキシングロ  
ール機(100℃)で混練りして冷却した後粉碎すること  
により目的とする粉末状のエポキシ樹脂組成物を得  
た。

【0071】

【表1】

30

40

14

(部)

		実 施 例			
		1	2	3	4
熱硬化性樹脂	A1	85	—	85	85
	A2	—	85	—	—
硬化剤	B1	87	88	87	87
硬化促進剤含有マ イクロカプセル	C1	7	7	5	15
	C2	—	—	—	—
トリフェニルホスフィン		—	—	—	—
無機質充填剤	D1	7	—	5	—
	D2	—	7	—	15
	D3	—	—	—	—
	D4	—	—	—	—
	D5	1593	1593	1585	1655
ブロム化エポキシ樹脂*		20	20	20	20
三酸化二アンチモン		20	20	20	20
ポリエチレン系ワックス		3	3	3	3

\*:エポキシ当量275、ブロム含有量3.6%

【0072】

【表2】

(部)

		比 較 例			
		1	2	3	4
熱硬化性樹脂	A1	85	85	85	85
	A2	—	—	—	—
	A3	—	—	—	—
硬化剤	B1	87	87	87	87
硬化促進剤含有マ イクロカプセル	C1	—	7	7	—
	C2	—	—	—	7
トリフェニルホスフィン		2	—	—	—
無機質充填剤	D1	—	—	—	—
	D2	—	—	—	—
	D3	—	7	—	—
	D4	—	—	7	7
	D5	1560	1593	1593	1593
ブロム化エポキシ樹脂*		20	20	20	20
三酸化二アンチモン		20	20	20	20
ポリエチレン系ワックス		3	3	3	3

\*:エポキシ当量275、ブロム含有量3.6%

【0073】このようにして得られた実施例および比較  
例の各粉末状のエポキシ樹脂組成物を用いて下記に示す

50 評価試験(175℃におけるゲルタイム、175℃で6

0秒後の硬度、保存性)に供した。これらの結果を後記の表3および表4に併せて示す。

【0074】〔175℃におけるゲルタイム〕175℃におけるゲルタイムを熱板式ゲルタイム測定法に従って測定した。

【0075】〔175℃で60秒後の硬度〕175℃×60秒の条件で成形した直後、ショアーD硬度計を用いて、熱時の硬度を測定した。

【0076】〔保存性〕まず、粉末状エポキシ樹脂組成物をタブレット状(直径24.5mm×厚み20mm)に予備成形した。このタブレットを予め規定温度(175±5℃)に加熱した渦巻状のスパイラルフロー用金型のポットの奥まで挿入し、型締めして型締め圧力を210±10kg/cm<sup>2</sup>まで上げた。つぎに、型締め圧力が210±10kg/cm<sup>2</sup>に達した時点で、プランジャーでエポキシ樹脂組成物を注入し、注入圧力70±5kg/cm<sup>2</sup>に到達した後、1分50秒間注入圧力をかけた。ついで、トランスファー成形機のプランジャー圧力を抜き、さらに型締め圧を抜いて金型を開いた。そして、成形物の渦巻長さを最小2.5mmまで測定することによりスパイラルフロー値を得た(EMMI 1-66に準ずる)。これを初期のスパイラルフロー値(初期SF値)とした。

【0077】一方、上記と同様にして粉末状エポキシ樹脂組成物をタブレット状(直径24.5mm×厚み20mm)に予備成形し、このタブレットを30℃の温度条件で3日間放置した。この放置後のタブレットを用い、上記初期SF値の測定と同様にしてスパイラルフロー値を得た。これを3日間保存後のスパイラルフロー値(保存後SF値)とした。

【0078】上記初期SF値と保存後SF値から、下記の式によりスパイラルフロー保持率(%)を算出した。

【0079】

【数1】スパイラルフロー保持率(%)=(保存後SF値)/(初期SF値)×100

【0080】〔離型性〕まず、図1に示すような3層構造(上型10、中型11、下型12)の成形型を用いて、175℃×60秒の条件で成形を行い、エポキシ樹脂組成物硬化体における離型時の荷重を測定した。図において、13はカル、14はスプルー、15はランナー、16はキャビティである。離型時の荷重の測定は、図2に示すように、成形型の中型11を支持台17上に載置し、プッシュアップゲージ18を用いて上方から中型11内のエポキシ樹脂組成物硬化体19を脱型した。このときの荷重値を測定した。

【0081】さらに、上記各実施例および比較例で得られた粉末状のエポキシ樹脂組成物を用いてタブレット状(直径24.5mm×厚み20mm)に予備成形し、このタブレットを30℃の温度条件で3日間放置した。ついで、この放置したタブレットを用いて半導体装置〔8

0ピン四方向フラットパッケージ:QFP-80(14mm×20mm×厚み2.7mm)、リードフレームMF202、半導体素子(8mm×8mm×厚み0.37mm)〕をトランスファー成形(条件:175℃×2分)にて作製した。

【0082】〔成形不良評価〕まず、得られた半導体装置について、成形不良が発生した個数(120個中)を測定した。すなわち、自動成形機(TOWA社製、VPS-40)で上記QFP-80(14mm×20mm×厚み2.7mm)を10ショット成形して、未充填の発生、ボイドの形成を評価した。なお、上記ボイドの形成は、軟X線装置にて測定し、直径0.1mm以上のものが形成されたものを不良とした。

【0083】また、得られた半導体装置を、121℃×2気圧×100%RH放置の条件に供し(PCTテスト)、パッケージ中のテストデバイスの通電試験を行い、ショートしたものを不良とした。

【0084】〔耐半田クラック発生率〕上記得られた半導体装置を用い、120℃×1時間のプリバーク後、これを85℃/85%RH×168時間吸湿させた後、215℃のVPSで90秒の評価試験(耐クラック性)を行った。そして、クラックが発生した個数を測定した。これらの結果を下記の表3～表5に示す。

【0085】

【表3】

		実 施 例			
		1	2	3	4
熱硬化性樹脂組成物特性	175℃ゲルタイム(秒)	30	30	36	21
	175℃×60秒の硬(ショアD)	72	71	66	75
	保存性(%)	90	91	90	90
成形性	離型性(kg)	3.0	3.0	3.9	3.0
	半導体装置の不良発生率(%)	0	0	0	0
半導体装置の信頼性テスト	PCTテスト* (時間)	200	200	180	200
	半田クラック発生率(%)	0	10	0	0

\*: 50%不良までの到達時間を示した。

【0086】

【表4】

17

		比較例			
		1	2	3	4
熱硬化性樹脂組成物特性	175℃での硬化時間(秒)	30	32	32	40
	175℃での硬化後の収縮率(%)	60	61	56	45
	保存性(%)	62	90	89	90
成形性	離型性(kg)	4.5	5.2	4.8	11.5
	半導体装置の不良発生率(%)	10	10	15	60
半導体装置の信頼性テスト	PCTテスト* (時間)	80	120	120	80
	半田クラック発生率(%)	20	30	20	40

\* : 50%不良までの到達時間を示した。

【0087】上記表3および表4の結果から、全ての実施例品は保存性に優れていることがわかる。また、離型性にも優れ、成形物の不良発生率も0%であることから、実施例品のエポキシ樹脂組成物は、貯蔵安定性が高く、これを半導体装置の封止材料として用いるのに適していることがわかる。さらに、PCTテストおよび耐クラック性試験において良好な結果が得られた。このことから、実施例のエポキシ樹脂組成物を半導体装置の封止材料として用いると高い信頼性を備えた半導体装置が得られる。これに対して、比較例品は、全てにわたって半導体装置の不良が発生しており、特に比較例4品では不良発生率が60%と最も高かった。また、半田クラックの発生率も20%以上と高かった。

【0088】

【発明の効果】以上のように、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤からなるコア部が、熱可塑性樹脂からなるシェル部で被覆されたコア/シェル構造を有する

18

硬化促進剤含有マイクロカプセル(X成分)とともに、この硬化促進剤含有マイクロカプセルの粒径に対して0.5~1.5倍となるよう設定された粒径を有する無機質充填剤(Y成分)を含有するため、上記無機質充填剤(Y成分)が上記マイクロカプセルの周囲に存在して滑剤的な作用を示し、結果、各成分の混練時における上記マイクロカプセルの破壊が防止される。従って、内包された硬化促進剤が放出されることなく、貯蔵安定性が向上するとともに、これを半導体封止材料として用いた場合、流動性が低下することもないため、ボイドも形成されず均一な樹脂封止による半導体パッケージが得られる。

【0089】そして、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル(X成分)の粒径に対するシェル部の厚みの比率を3~25%と設定することにより、熱硬化性樹脂組成物の混練工程時における充分な強度の付与と、内包される硬化促進剤の良好な放出とを同時に満たすことが可能となり一層好ましいものとなる。

【0090】特に、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル(X成分)のシェル部を形成する熱可塑性樹脂が、前記一般式(1)で表される繰返し単位を主要構成成分とするポリウレアの場合、貯蔵時の安定性の向上と、硬化物成形時のシェル部の破壊容易性が付与され特に好ましいものである。

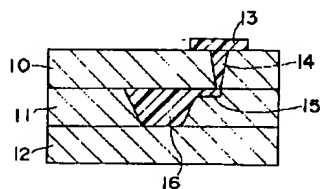
【0091】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記のように半導体装置の封止材料として最適であるが、他の分野、例えば、接着剤や塗料等の分野においても有用である。

【図面の簡単な説明】

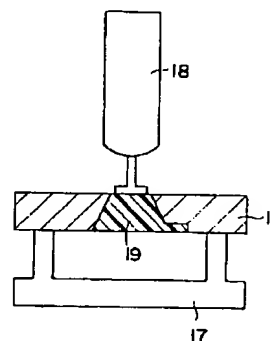
【図1】離型性の評価方法に用いるエポキシ樹脂組成物硬化体の成形方法を示す説明図である。

【図2】離型性の評価方法である荷重の測定方法を示す説明図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 三隅 貞仁  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 西岡 務  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内  
(72)発明者 谷口 剛史  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the reliable semiconductor device using an epoxy resin constituent and it excellent in storage stability and homogeneity hardenability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, using the thermosetting constituent which used thermosetting resin, such as an epoxy resin, the closure of the semiconductor devices, such as a transistor, and IC, LSI, is carried out, and they are semiconductor-device-ized. Generally as this kind of a thermosetting resin constituent, the curing agent, the hardening accelerator, and the minerals bulking agent are blended with thermosetting resin, such as an epoxy resin.

[0003] However, if the hardening accelerator is blended, in order that a hardening reaction may promote beforehand, just before using it, the above-mentioned thermosetting resin constituent mixes a hardening accelerator, and is usually used. Although the hardening accelerator is saved independently and it blends and mixes if needed, since the working life after mixing is comparatively short, when it cannot mix in a large quantity, therefore uses it so much, such a thermosetting resin constituent must be divided and blended with small quantity [ every ] multiple times, and its working capacity is very bad.

[0004] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures containing a hardening-accelerator content microcapsule which enclosed the hardening accelerator as what solves such a problem on the other hand in the microcapsule which used the epoxy resin as a shell section (wall membrane) formation ingredient is proposed (JP,1-242616,A). Furthermore, the epoxy resin constituent which contains the hardening-accelerator content microcapsule using the polymer obtained considering ethylene system monomers, such as various polymers, such as polystyrene, polymethacrylic acid methyl ester, an ethylene-vinylacetate copolymer, polyvinyl toluene, and acrylic rubber, a vinylidene chloride, and acrylonitrile, a methacrylic acid, as a monomer of a principal component in addition to the above-mentioned epoxy resin as a shell section formation ingredient of the above-mentioned microcapsule is proposed variously.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the problem that the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule will be destroyed at the time of the melting kneading, and the hardening accelerator by which endocyst was carried out is emitted in the case of the production process of the epoxy resin constituent which blends and kneads various kinds of above hardening-accelerator content microcapsules with other components arises. Consequently, since the hardening accelerator emitted to the obtained epoxy resin constituent is being mixed, it is inferior to the preservation stability at the time of storage like before. Moreover, since it is inferior to a fluidity when this is used as a semiconductor closure ingredient, the problem that the package by the uniform resin seal is hard to be obtained occurs.

[0006] This invention was made in view of such a situation, and sets offer of the thermosetting resin constituent excellent in storage stability, and the semiconductor device which has the high dependability

acquired using it as the purpose.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention is a thermosetting resin constituent containing a thermosetting resin constituent and a curing agent, makes the 1st summary the thermosetting resin constituent containing the following (X) - (Y) component, and makes the 2nd summary further the semiconductor device which comes to close a semiconductor device using this thermosetting resin constituent.

(X) Hardening-accelerator content microcapsule with which the core section which consists of a hardening accelerator has the core/shell structure covered with the shell section which consists of thermoplastics.

(Y) The minerals bulking agent set up by 0.5 to 1.5 times the particle size of the hardening-accelerator content microcapsule whose particle size is the above-mentioned (X) component.

[0008] That is, without destroying a hardening-accelerator content microcapsule at the time of manufacture of a thermosetting resin constituent, this invention persons repeated a series of researches, in order to obtain the thermosetting resin constituent with which the microcapsule was distributed by the whole constituent at homogeneity. With consequently, the hardening-accelerator content microcapsule (X component) with which the core section which consists of a hardening accelerator has the core/shell structure covered with the shell section which consists of thermoplastics If the minerals bulking agent (Y component) which has the set-up particle size is used so that it may become 0.5 to 1.5 times to the particle size of this hardening-accelerator content microcapsule In order for this minerals bulking agent (Y component) to exist in the perimeter of the above-mentioned microcapsule and to show the operation like lubricant, it traced that destruction of the above-mentioned microcapsule was prevented. Therefore, since a fluidity did not fall without emitting the hardening accelerator by which endocyst was carried out when this is used as a semi-conductor closure ingredient while storage stability improves, header this invention was reached [ that the semiconductor package by the uniform resin seal is obtained, and ].

[0009]

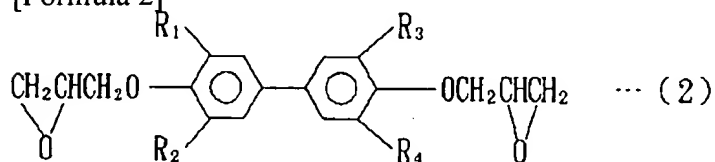
[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of operation of this invention is explained in detail.

[0010] The thermosetting resin constituent of this invention is further obtained with thermosetting resin and a curing agent using a hardening-accelerator content microcapsule (X component) and the minerals bulking agent (Y component) set as a specific particle size, and has usually become the shape of powdered or a tablet which tableted it.

[0011] Especially as the above-mentioned thermosetting resin, it does not limit, various, conventionally well-known thermosetting resin, such as an epoxy resin and a maleimide compound, is raised, and it is suitably chosen by the application. For example, generally as a charge of semi-conductor closure material, the epoxy resin is used widely. Especially as the above-mentioned epoxy resin, it does not limit and a cresol novolak mold epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, a novolak bisphenol A mold epoxy resin, the bisphenol A mold epoxy resin, a dicyclopentadiene system epoxy resin, etc. are raised. It is desirable to use the biphenyl mold epoxy resin expressed with the following general formula (2) from the point of having low hygroscopicity by hypoviscosity, especially.

[0012]

[Formula 2]



[上記式(2)において、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であって、相互に同じであっても異なってもよい。]

[0013] the above-mentioned formula (2) -- setting -- R<sub>1</sub> -R<sub>4</sub> \*\*\*\*\* -- what has a hydrogen atom and a methyl group is desirable, and that from which a hydrogen atom especially serves as a methyl group at

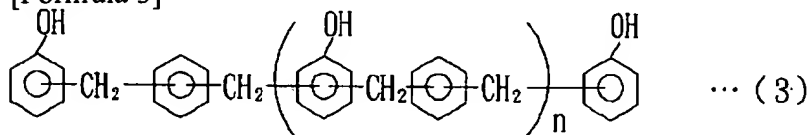
70 or less % of the weight also in it has the much more desirable remainder from a low hygroscopic and reactant point.

[0014] As such a biphenyl mold epoxy resin, weight per epoxy equivalent 160-350 and the thing of 50-150 degrees C of softening temperatures are desirable.

[0015] It does not limit, especially if a hardening operation is done so to the above-mentioned thermosetting resin as a curing agent used with the above-mentioned thermosetting resin, and various curing agents are used. For example, when using an epoxy resin as the above-mentioned thermosetting resin, generally phenol resin is used as a curing agent. The various phenol resin which does not limit and acts as a curing agent of an epoxy resin from the former especially as the above-mentioned phenol resin is used. Especially it is desirable to use phenol aralkyl resin, and especially the thing for which the phenol aralkyl resin specifically expressed with the following general formula (3) is used is desirable.

[0016]

[Formula 3]



〔上記式(3)において、nは0～40である。〕

[0017] In the above-mentioned formula (3), the range of 0-40 is desirable especially desirable, and the range of a several n repeat is n=0-30.

[0018] Hydroxyl equivalents 150-220 and 40-110 degrees C of softening temperatures of the phenol aralkyl resin expressed with the above-mentioned general formula (3) are desirable, and they are hydroxyl equivalents 150-200 and 50-90 degrees C of softening temperatures more preferably.

[0019] When phenol resin is used as a curing agent, using an epoxy resin as thermosetting resin, it is suitable for the blending ratio of coal of the above-mentioned thermosetting resin and a curing agent to blend so that the hydroxyl group in phenol resin may become 0.8-1.2Eq per 1Eq of epoxy groups in the above-mentioned epoxy resin component. 0.9-1.1Eq is more suitable.

[0020] The hardening-accelerator content microcapsule (X component) used with the above-mentioned thermosetting resin and a curing agent is a microcapsule with which the core section which consists of a hardening accelerator has the core/shell structure covered with the shell section which consists of thermoplastics.

[0021] Especially as a hardening accelerator by which endocyst is carried out as the above-mentioned core section, it does not limit and a well-known thing is used conventionally. And what has the shape of liquid in ordinary temperature from the point of the workability at the time of preparing a microcapsule in this case or the property of the microcapsule obtained is desirable. In addition, even if it is a solid-state in ordinary temperature besides in case own description of a hardening accelerator indicates in ordinary temperature that the shape of liquid is liquefied by ordinary temperature, what the organic solvent of arbitration etc. was made to dissolve or distribute, and was made liquefied is included.

[0022] And as the above-mentioned hardening accelerator, hardening accelerators, such as an amine system, an imidazole system, the Lynn system, a boron system, and a Lynn-boron system, are raised, for example. Specifically Ethyl guanidine, trimethyl guanidine, phenyl guanidine, Alkylation guanidine [, such as diphenylguanidine ], 3-(3, 4-dichlorophenyl)-1, and 1-dimethyl urea, 3-permutation phenyls -1, such as 3-phenyl -1, 1-dimethyl urea, 3-(4-chlorophenyl)-1, and 1-dimethyl urea, and 1-dimethyl ureas 2-methyl imidazoline, 2-phenyl imidazoline, 2-undecyl imidazoline, Monoamino pyridines, such as imidazoline, such as 2-heptadecyl imidazoline, and 2-aminopyridine, Amine imide systems, such as N and N-dimethyl-N-(2-hydroxy-3-ant ROKISHI propyl) amine-N'-RAKUTO imide An ethyl phosphine, a propyl phosphine, a butyl phosphine, a phenyl phosphine, A trimethyl phosphine, a triethyl phosphine, tributyl phosphine, A trioctyl phosphine, triphenyl phosphine, tri-cyclohexyl phosphine, Organic phosphorus system compounds, such as triphenyl phosphine / triphenyl borane complex, and tetra-



phenyl phosphonium tetraphenylborate, Diazabicycloundecen system compounds, such as 1 and 8-diazabicyclo [5, 4, 0] undecene-diazabicyclo [7, 1, and 4-] [2, 2, 2] octane, etc. are raised. Especially, organic phosphorus system compounds and imidazole system compounds, such as above-mentioned triphenyl phosphine, are suitably used from the point of the ease of production of a hardening-accelerator content microcapsule, and the ease of handling. These are independent, or are combined two or more sorts and used.

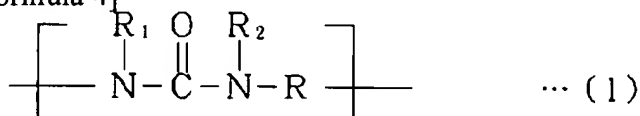
[0023] Moreover, although it does not limit in ordinary temperature as an organic solvent which can be connoted in the shell section (wall membrane) of a microcapsule especially if liquefied, it is necessary to choose what does not dissolve the shell section (wall membrane) at least. Specifically, oil, such as phenyl xylol ethane besides organic solvents, such as ethyl acetate, a methyl ethyl ketone, an acetone, a methylene chloride, a xylene, toluene, and a tetrahydrofuran, and dialkyl naphthalene, can be used.

[0024] As thermoplastics which forms the above-mentioned shell section (wall membrane), poly urea, polyurethane, amino resin, acrylic resin, etc. are raised, for example. Especially, poly urea is suitable when the stability at the time of storage, the destructive ease of the shell section at the time of hardened material shaping, etc. are taken into consideration.

[0025] The polymer which makes main constituents the repeat unit especially expressed with the following general formula (1) as the above-mentioned poly urea is desirable.

[0026]

[Formula 4]



〔上記式(1)において、Rは2価の有機基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はいずれも水素原子または1価の有機基であって、相互に同じであっても異なっているともよい。〕

[0027] as mentioned above, a formula (1) -- setting -- R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> \*\*\*\*\* -- it is a hydrogen atom or a univalent organic radical, and R is a divalent organic radical.

[0028] The polymer which makes main constituents the repeat unit expressed with the above-mentioned formula (1) is obtained by the polyaddition reaction with for example, multiple-valued isocyanates and multiple-valued amines. Or it is obtained by the reaction with multiple-valued isocyanates and water.

[0029] That what is necessary is just the compound which has two or more isocyanate radicals in intramolecular as the above-mentioned multiple-valued isocyanates specifically m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, Naphthalene -1, 4-diisocyanate, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, 3 and 3'-dimethoxy -4, 4'-biphenyl diisocyanate, 3, and 3'-dimethyl diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, Xylylene -1, 4-diisocyanate, 4, and 4'-diphenylpropanediisocyanate, Trimethylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, A propylene -1, 2-diisocyanate, a butylene -1, 2-diisocyanate, Diisocyanate, such as the cyclo hexylene -1, 2-diisocyanate, the cyclo hexylene -1, and 4-diisocyanate p-phenylene JISO thiocyanate, the xylylene -1, 4-JISO thiocyanate, Tetra-isocyanates, such as tri-isocyanate [ , such as ethylidyne JISO thiocyanate, ], 4, and 4'-dimethyl diphenylmethane -2, 2', 5, and 5'-tetra-isocyanate The addition product of hexamethylene di-isocyanate and hexane triol, 2, the addition product of 4-tolylene diisocyanate and a PARENTSU catechol, The addition product of tolylene diisocyanate and hexane triol, the addition product of tolylene diisocyanate and trimethylol propane, The addition product of xylylene diisocyanate, the addition product of trimethylol propane and hexamethylene di-isocyanate, and trimethylol propane, Triphenyl dimethylene tri-isocyanate, TETORAFENIRU trimethylene tetra-isocyanate, An isocyanate prepolymer like the trimer of aliphatic series multiple-valued isocyanates, such as PENTAFENIRU tetramethylen PENTA isocyanate, lysine isocyanate, and hexamethylene di-isocyanate, etc. is raised. These are independent, or are combined two or more sorts and used.

[0030] It is desirable to use the isocyanate prepolymer represented by polymethylene polyphenyl isocyanates, such as tolylene diisocyanate, the addition product of trimethylol propane and xylylene

diisocyanate, and an addition product of trimethylol propane, triphenyl dimethylene tri-isocyanate, from the point of the film formation nature at the time of preparing a microcapsule also in the above-mentioned multiple-valued isocyanates or a mechanical strength.

[0031] On the other hand as the above-mentioned multiple-valued isocyanates and multiple-valued amines made to react Specifically that what is necessary is just the compound which has two or more amino groups in intramolecular Diethylenetriamine, Triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, 1, 6-hexamethylenediamine, 1, 8-octamethylene diamine, 1, 12-dodeca methylene diamine, o-phenylenediamine, m-phenylenediamine, p-phenylene diamine, o-xylylene diamine, m-xylylene diamine, p-xylylene diamine, menthonaphtene diamine, screw (4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, isophorone diamine, 1, 3-diamino cyclohexane, SUPIRO acetal system diamine, etc. are raised. These are independent, or are combined two or more sorts and used.

[0032] Moreover, at a reaction with the above-mentioned multiple-valued isocyanates and water, when an amine is formed of hydrolysis of multiple-valued isocyanates and this amine reacts with an unreacted isocyanate radical by it first (the so-called self-polyaddition reaction), the polymer which makes main constituents the repeat unit expressed with said general formula (1) is formed.

[0033] Especially if the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule can be microencapsulated, it cannot be limited, and it can be conventionally prepared by various well-known approaches. It is desirable from a viewpoint of homogenization of the shell section (wall membrane), or adjustment of wall membrane thickness to form and microencapsulate the shell section (wall membrane) especially using interfacial polymerization.

[0034] The hardening-accelerator content microcapsule by the above-mentioned interfacial polymerization is the next, and is made and obtained. Namely, multiple-valued isocyanates are dissolved here by using a liquefied hardening accelerator as a core component. Thus, the solution obtained is oily, distributes this in the shape of an oil droplet as an oil phase in the aqueous phase, and produces the emulsion of an O/W mold (an oil phase / aqueous-phase mold). As for the mean particle diameter of each dispersed oil droplet, at this time, it is preferably desirable from the point of the stability of the emulsion under polymerization to be referred to as about 0.05-10 micrometers 0.05-50 micrometers.

[0035] On the other hand, in dissolving a solid-state-like hardening accelerator in an organic solvent and considering as a core component, it becomes a shipping order / W (solid phase / oil phase / aqueous phase) type emulsion. Moreover, what is necessary is just to perform an interfacial polymerization by adjusting solubility in this case as the emulsion type of an O/O (oil phase/oil phase) mold, and an emulsion type of shipping order/O (solid phase / oil phase / oil phase) mold, although this emulsion type is the case where a hardening accelerator is oleophilic, and it is hard to be formed in the above-mentioned emulsion type when a hardening accelerator has a hydrophilic property.

[0036] Subsequently, the hardening-accelerator content microcapsule which is made to carry out an interfacial polymerization between the multiple-valued isocyanates in an oil phase, performs a polyaddition reaction and makes the polymer of a poly urea system the shell section (wall membrane) preferably by adding a multiple-valued amine and polyhydric alcohol to the aqueous phase of the above-mentioned emulsion is obtained.

[0037] Thus, the obtained hardening-accelerator content microcapsule (X component) takes the gestalt of a core/shell structure, and comes to connote a hardening accelerator to shell circles as a core component. And this hardening-accelerator content microcapsule can be isolated with the means which dries after the well-known means from the former, for example, centrifugal separation, or carries out spray drying. Moreover, for example, dissolution mixing can be carried out into the above-mentioned thermosetting resin or a curing agent. Under the present circumstances, if needed, means, such as reduced pressure drying, can be used together and the organic solvent in a microcapsule can also be removed.

[0038] As for the mean particle diameter of this hardening-accelerator content microcapsule (X component), it is desirable to set it as the range of 0.05-10 micrometers like the after-mentioned in consideration of shearing force, homogeneity dispersibility, etc. which are added in the case of manufacture of own stability of a microcapsule and an epoxy resin constituent, and it is the range of 0.1-

4 micrometers more preferably. Furthermore, it is desirable to set up so that the maximum grain size of the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule (X component) may be set to 20 micrometers or less. That is, the microcapsule destruction by the shearing force in the case of manufacture of a thermosetting resin constituent can be controlled by setting the mean particle diameter of a hardening-accelerator content microcapsule (X component) as the above-mentioned range.

Moreover, homogeneity distribution into thermosetting resin can be aimed at by setting a maximum grain size as 20 micrometers or less with the above-mentioned mean particle diameter. In addition, in this invention, although the shape of a ball is desirable as a configuration of this hardening-accelerator content microcapsule (X component), you may be an ellipse-like. and the configuration of this microcapsule -- true -- it is not spherical, and when particle size does not become settled uniformly like the shape of the shape of an ellipse, or flat, let the arithmetic average value of that diameter of the longest and diameter of the shortest be mean particle diameter.

[0039] In this hardening-accelerator content microcapsule (X component), it is desirable especially desirable to set to 5 - 70% of the weight of the microcapsule whole quantity, and the amount of the hardening accelerator by which endocyst is carried out is 10 - 50 % of the weight. That is, it is because a possibility of becoming scarce is in the isolation nature and the mechanical strength of a hardening accelerator (core component) to which the thickness of the shell section (wall membrane) is too thin, and endocyst is carried out when the intensive matter of a hardening accelerator has the too long time amount of a hardening reaction, and becomes lacking in reactivity at less than 5 % of the weight and the intensive matter of a hardening accelerator exceeds 70 % of the weight conversely.

[0040] Moreover, it is desirable especially desirable to set up to 3 - 25%, and the ratio of the shell section (wall membrane) thickness to the particle size of the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule (X component) is set up to 5 - 25%. That is, it is because the inclination it becomes inadequate emitting [ by which endocyst is carried out / of a hardening accelerator ] will be seen if sufficient mechanical strength is not obtained to the share which the above-mentioned ratio joins in the kneading process at the time of thermosetting resin constituent manufacture at less than 3% and it exceeds 25%.

[0041] And as for the loadings of the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule (X component), it is desirable to set it as the 0.1 to 30 section to the epoxy resin 100 weight section (for it to abbreviate to the "section" below). It is the rate of the five to 15 section especially preferably. That is, it is because a cure rate will be too quick and a fluidity will be spoiled, if the loadings of the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule (X component) have a too slow cure rate, cause a strong fall in the less than 0.1 sections and exceed the 30 sections.

[0042] As a minerals bulking agent (Y component) used with the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule (X component), a silica, clay, gypsum fibrosum, a calcium carbonate, a barium sulfate, an oxidization alumina, beryllium oxide, silicon carbide, nitrogen silicon, etc. are raised. A spherical minerals bulking agent and a processed [ grinding ] minerals bulking agent are used preferably, and, specifically, a crystalline silica [ finishing / grinding processing ] and spherical fused silica are used especially preferably.

[0043] And it is necessary to set up so that the particle size of the above-mentioned minerals bulking agent (Y component) may be 0.5 to 1.5 times the particle size of the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule (X component). It is 0.7 to 1.2 times the particle size of a hardening-accelerator content microcapsule (X component) especially preferably. That is, when the particle size of a minerals bulking agent (Y component) is small like less than 0.5 times of the particle size of a hardening-accelerator content microcapsule (X component), while it is inferior to dispersibility, it becomes easy to condense the minerals bulking agent itself. Conversely, it is because a result inferior to dispersibility will be brought exceeding 1.5 times if large. Thus, in order that the minerals bulking agent (Y component) set as the above-mentioned specific particle size by setting the particle size of a minerals bulking agent (Y component) as the 0.5 to 1.5 times as many range as this to the particle size of a hardening-accelerator content microcapsule (X component) may show the operation like lubricant to the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule, destruction of the above-mentioned

microcapsule at the time of kneading of each component comes to be prevented.

[0044] And it is desirable to set also including the minerals bulking agent (Y component) set as the above-mentioned specific particle size as loadings of the whole minerals bulking agent to 70% of the weight or more of the whole thermosetting resin constituent. It is 80 - 95 % of the weight especially preferably. That is, it is because the inclination for solder thermal resistance to fall [ the loadings of the whole minerals bulking agent ] sharply at less than 70 % of the weight is seen. In addition, as minerals bulking agents other than the minerals bulking agent (Y component) set as the above-mentioned specific particle size, the same thing as the above-mentioned Y component, for example, a silica, clay, gypsum fibrosum, a calcium carbonate, a barium sulfate, an oxidization alumina, beryllium oxide, silicon carbide, nitrogen silicon, etc. are raised. In as well as [ the above ], a spherical minerals bulking agent and a processed [ grinding ] minerals bulking agent are used preferably, and, specifically, a crystalline silica [ finishing / grinding processing ] and spherical fused silica are used especially preferably.

[0045] As for the loadings of the minerals bulking agent (Y component) set as the above-mentioned specific particle size into the above-mentioned whole minerals bulking agent, it is desirable to set it as 0.5 or more times of the loadings of the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule (X component), and it is the 0.5 to 30 times as much range as the loadings of X component more preferably. That is, when there are too few loadings of Y component like less than 0.5 times of the loadings of X component, a possibility that generating of hardening unevenness may arise is in the hardening object which the dispersibility of a hardening-accelerator content microcapsule may worsen and is acquired. Moreover, it is because there is a possibility that the melt viscosity of a resin system may become high at the time of transfer molding, and un-arranging may arise when there are too many loadings of Y component exceeding 30 times of the loadings of X component.

[0046] In addition, other additives can be suitably blended with the thermosetting resin constituent of this invention if needed in addition to the above-mentioned thermosetting resin, a curing agent, a hardening-accelerator content microcapsule (X component) and a specific minerals bulking agent (Y component), and the usual minerals bulking agent.

[0047] As an additive besides the above, a flame retarder, a wax, etc. are raised, for example.

[0048] As the above-mentioned flame retarder, a novolak mold bromine-ized epoxy resin, a bromine-ized bisphenol A mold epoxy resin, an antimony trioxide, antimony pentoxide, etc. are raised, and these are independent, or they are combined two or more sorts and used.

[0049] As the above-mentioned wax, it is independent, or compounds, such as a higher fatty acid, higher-fatty-acid ester, and higher-fatty-acid calcium, are raised, and two or more sorts are used collectively.

[0050] Furthermore, in addition to add-in material besides the above, components, such as silicone oil and silicone rubber, and synthetic rubber, are blended, low stress-ization may be attained or ion trap agents, such as hydrotalcites and bismuth hydroxide, may be blended with the thermosetting resin constituent of this invention for the purpose of the improvement in dependability in a humidity-tolerant reliability test.

[0051] The thermosetting resin constituent of this invention can be manufactured as follows, for example. First, as stated previously, a hardening-accelerator content microcapsule (X component) is produced in interfacial polymerization.

[0052] Subsequently, with the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule (X component), after mixing all other remaining components, it applies to kneading machines, such as a roll mill machine, and it kneads in the state of heating, and melting mixing is carried out. Although heat and shearing force work to a hardening-accelerator content microcapsule (X component) at this time, in this phase, thermal stability is good and the thermoplastics which has the property in which the shell section (wall membrane) is destroyed by heat simply at the time of closure shaping is used for this microcapsule as a shell section (wall membrane) formation ingredient. Poly urea is suitably used especially as this thermoplastics. Moreover, as stated previously, it is desirable from the point of the stability of a microcapsule, and dispersibility to set preferably 0.05-10 micrometers of mean particle diameter of a microcapsule as the range of 0.1-4 micrometers to the shearing force which joins a

microcapsule.

[0053] Next, after cooling this at a room temperature, a well-known means can grind and the thermosetting resin constituent made into the purpose can be manufactured by going via a series of processes of tableting if needed.

[0054] In this invention, especially the closure of a semiconductor device that comes to use the above-mentioned thermosetting resin constituent cannot be limited, and can be performed by the well-known mold approaches, such as the usual transfer molding.

[0055] Thus, since the resin seal of the semiconductor device obtained is carried out with the thermosetting resin constituent using the minerals bulking agent (Y component) with which the particle size was set up 0.5 to 1.5 times to the particle size of the above-mentioned microcapsule with said hardening-accelerator content microcapsule (X component), a uniform semiconductor package is obtained by the resin seal by the thermosetting resin constituent excellent in preservation stability, without also producing the fluid fall at the time of package manufacture.

[0056] Below, it combines with the example of a comparison and an example is explained.

[0057] In advance of the example, the hardening-accelerator content microcapsule was produced according to the approach shown below.

[0058] [Hardening-accelerator content microcapsule C1] It produced in the above-mentioned interfacial polymerization. That is, when stated in more detail, homogeneity was made to dissolve three mols of xylylene diisocyanate, and the addition product 10 one mol [ of trimethylol propane ] section in the triphenyl phosphine 4 section as a curing agent, and the oil phase was prepared. Moreover, the aqueous phase which consists of the distilled water 95 section and the polyvinyl alcohol 5 section was prepared separately, and the oil phase which carried out [ above-mentioned ] preparation into this was added, and it emulsified in the homomixer (8000rpm), and changed into the emulsion condition, and this was taught to the polymerization reactor equipped with reflux tubing, the agitator, and the dropping funnel.

[0059] On the other hand, the water-solution 13 section containing the triethylenetetramine 3 section was prepared, and it put in in the dropping funnel which equipped the above-mentioned polymerization reactor with this, and it was dropped at the emulsion in a reactor, the polymerization was performed at 70 degrees C for 3 hours, and the microcapsule C1 was produced. Thus, the microcapsule C1 of] structure which makes main constituents the repeat unit expressed with said formula (1) whose shell thickness ratio 20%:R1 to the poly urea shell [particle size which connoted triphenyl phosphine is hydrogen, and whose R2 is hydrogen was manufactured (8 micrometers of maximum grain sizes [ Being 1 micrometer in mean particle diameter. ]).

[0060] [Hardening-accelerator content microcapsule C2] It produced in the above-mentioned interfacial polymerization. Although the production approach was the same as that of \*\*\*\*, it performed the homomixer at the time of emulsifying and producing an emulsion by 3000rpm. Thus, the microcapsule C2 of] structure which makes main constituents the repeat unit expressed with said formula (1) whose shell thickness ratio 20%:R1 to the poly urea shell [particle size which connoted triphenyl phosphine is hydrogen, and whose R2 is hydrogen was manufactured (30 micrometers of maximum grain sizes [ Being 15 micrometers in mean particle diameter. ]).

[0061] On the other hand, each component shown below was prepared.

[0062] [Thermosetting resin A1] 4 and 4'-screw (2, 3-epoxy propoxy) -3, 3', 5, and 5'-tetramethyl biphenyl epoxy resin (weight per epoxy equivalent 200)

[0063] [Thermosetting resin A2] Cresol novolak mold epoxy resin (weight per epoxy equivalent 198)

[0064] [Curing agent B1] Phenol aralkyl resin expressed with said general formula (3) (hydroxyl equivalent 175: the inside of a formula (3), n=0-21)

[0065] [Minerals bulking agent D1] Spherical fused silica powder with a mean particle diameter of 0.7 micrometers

[0066] [Minerals bulking agent D2] Spherical fused silica powder with a mean particle diameter of 1.2 micrometers

[0067] [Minerals bulking agent D3] Spherical fused silica powder with a mean particle diameter of 2.0 micrometers

[0068] [Minerals bulking agent D4] Spherical fused silica powder with a mean particle diameter of 0.1 micrometers

[0069] [Minerals bulking agent D5] The mixed silica powder which consists of 70 % of the weight (mean particle diameter: 30 micrometers)

(rate in mixed silica powder of occupying) of spherical fused silica powder, and 30 % of the weight (mean particle diameter: 6 micrometers) (rate in mixed silica powder of occupying) of crystalline silica powder [ finishing / grinding processing ] was used.

[0070]

[Examples 1-4, the examples 1-4 of a comparison] It blended at a rate which shows each component shown in the following Table 1 and 2 in this table, and the epoxy resin constituent of the shape of powder made into the purpose was obtained by grinding, after kneading and cooling with a roll mill machine (100 degrees C).

[0071]

[Table 1]

(部)

		実 施 例			
		1	2	3	4
熱硬化性樹脂	A 1	85	—	85	85
	A 2	—	85	—	—
硬化剤	B 1	87	88	87	87
硬化促進剤含有マイクロカプセル	C 1	7	7	5	15
	C 2	—	—	—	—
トリフェニルホスフィン		—	—	—	—
無機質充填剤	D 1	7	—	5	—
	D 2	—	7	—	15
	D 3	—	—	—	—
	D 4	—	—	—	—
	D 5	1593	1593	1585	1655
ブROM化エポキシ樹脂*		20	20	20	20
三酸化二アンチモン		20	20	20	20
ポリエチレン系ワックス		3	3	3	3

\* : エポキシ当量 275、ブROM含有量 3.6%

[0072]

[Table 2]

(部)

		比 較 例			
		1	2	3	4
熱硬化性樹脂	A 1	85	85	85	85
	A 2	—	—	—	—
	A 3	—	—	—	—
硬化剤	B 1	87	87	87	87
硬化促進剤含有マイクロカプセル	C 1	—	7	7	—
	C 2	—	—	—	7
トリフェニルホスフィン		2	—	—	—
無機質充填剤	D 1	—	—	—	—
	D 2	—	—	—	—
	D 3	—	7	—	—
	D 4	—	—	7	7
	D 5	1560	1593	1593	1593
ブロム化エポキシ樹脂*		20	20	20	20
三酸化二アンチモン		20	20	20	20
ポリエチレン系ワックス		3	3	3	3

\* : エポキシ当量 275、ブロム含有量 3.6%

[0073] Thus, the evaluation trial (they are a degree of hardness of 60 seconds after and shelf life at the gel time in 175 degrees C and 175 degrees C) shown below using the epoxy resin constituent of the shape of each powder of the acquired example and the example of a comparison was presented. These results are collectively shown in the after-mentioned Table 3 and 4.

[0074] [Gel time in 175 degrees C] The gel time in 175 degrees C was measured according to the hot-platen type gel time measuring method.

[0075] [175 degree C -- degree-of-hardness] of 60 seconds after -- the degree of hardness at the time of heat was measured using the Shore D hardness meter immediately after fabricating on the conditions for 175 degree-Cx 60 seconds.

[0076] [Shelf life] The powdered epoxy resin constituent was first preformed in the shape of a tablet (diameter [ of 24.5mm ] x thickness of 20mm). the spiral spiral flow which heated this tablet to convention temperature (175\*\*5 degrees C) beforehand -- public funds -- up to the back of the pot of a mold -- inserting -- eye a mold clamp -- carrying out -- a mold clamp pressure -- 210\*\*10kg/cm2 up to -- it raised. Next, a mold clamp pressure is 210\*\*10kg/cm2. When it reaches, an epoxy resin constituent is poured in by the plunger, and it is the transfer pressure of 70\*\*5kg/cm2. After reaching, transfer pressure was put for 50 seconds per minute. Subsequently, the plunger pressure of a transfer-molding machine was extracted, clamping pressure was extracted further, and metal mold was opened. And the spiral flow value was acquired by measuring the swirl die length of a moldings to a minimum of 2.5mm (it applies to EMMI 1-66). This was made into the early spiral flow value (initial SF value).

[0077] On the other hand, the powdered epoxy resin constituent was preformed like the above in the shape of a tablet (diameter [ of 24.5mm ] x thickness of 20mm), and this tablet was left for three days on 30-degree C temperature conditions. The spiral flow value was acquired like measurement of the above-mentioned initial SF value using the tablet after this neglect. This was made into the spiral flow value after preservation (after [ preservation ] SF value) for three days.

[0078] From the above-mentioned initial SF value and SF value after preservation, spiral flow retention (%) was computed by the following formula.

[0079]

[Equation 1] Spiral flow retention (%) =(after [ preservation ] SF value)/(initial SF value) x100[0080]

[Mold-release characteristic] First, using the die of a three-tiered structure (a punch 10, a medium size 11, female mold 12) as shown in drawing 1 , it fabricated on the conditions for 175 degree-Cx 60 seconds, and the load at the time of the mold release in an epoxy resin constituent hardening object was measured. For 13, as for sprue and 15, in drawing, cull and 14 are [ a runner and 16 ] mold cavities. As shown in drawing 2 , measurement of the load at the time of mold release laid the medium size 11 of a die on susceptor 17, and unmolded the epoxy resin constituent hardening object 19 in a medium size 11 from the upper part using the push pull gage 18. The load value at this time was measured.

[0081] Furthermore, it preformed using the epoxy resin constituent of the shape of powder acquired in each above-mentioned example and the example of a comparison in the shape of a tablet (diameter [ of 24.5mm ] x thickness of 20mm), and this tablet was left for three days on 30-degree C temperature conditions. subsequently, this left tablet -- using -- a semiconductor device -- [ -- 80 a pin 4 -- direction flat package:QFP-80 (14mmx20mmx thickness of 2.7mm), a leadframe MF 202, and semiconductor device (8mmx8mmx thickness of 0.37mm)] were produced in transfer molding (conditions: 175 degree-Cx 2 minutes).

[0082] [Poor shaping evaluation] The number (inside of 120 pieces) which poor shaping generated was first measured about the obtained semiconductor device. That is, the above-mentioned QFP-80 [ ten-shot ] (14mmx20mmx thickness of 2.7mm) was fabricated with the automatic making machine (the product made from TOWA, VPS-40), and non-filling generating and formation of a void were evaluated. In addition, formation of the above-mentioned void was measured with the soft X-ray apparatus, and made the defect that in which the thing with a diameter of 0.1mm or more was formed.

[0083] Moreover, the conditions of RH neglect were presented with the obtained semiconductor device 121 degree-Cx2 atmospheric-pressure x100% (PCT test), the energization trial of the testing device in a package was performed, and the shorting thing was made into the defect.

[0084] [Solder-proof crack incidence rate] After making this absorb moisture after prebaking of 120 degree-Cx 1 hour for 85 degrees C / 85%RHx 168 hours using the semiconductor device obtained the account of a top, the evaluation trial for 90 seconds (crack-proof nature) was performed by 215-degree C VPS. And the number which the crack generated was measured. These results are shown in following Table 3 - 5.

[0085]

[Table 3]

		実 施 例			
		1	2	3	4
熱硬化性樹脂 組成物特性	175℃のゲルタイム (秒)	30	30	36	21
	175℃x60秒の硬化 (ショア-D)	72	71	66	75
	保存性 (%)	90	91	90	90
成形性	離型性 (kg)	3.0	3.0	3.9	3.0
	半導体装置の不良発生率 (%)	0	0	0	0
半導体装置の 信頼性テスト	PCTテスト * (時間)	200	200	180	200
	半田クラック発生 率 (%)	0	10	0	0

\* : 50%不良までの到達時間を示した。



[0086]

[Table 4]

		比 較 例			
		1	2	3	4
熱硬化性樹脂 組成物特性	175℃ゲルタイム (秒)	30	32	32	40
	175℃×60分後の硬 (ショール-D)	60	61	56	45
	保存性 (%)	62	90	89	90
成 形 性	離型性 (kg)	4.5	5.2	4.8	11.5
	半導体装置の不良発生率 (%)	10	10	15	60
半導体装置の 信頼性テスト	PCTテスト * (時間)	80	120	120	80
	半田クラック発生 率 (%)	20	30	20	40

\* : 50%不良までの到達時間を示した。

[0087] The result of above-mentioned Table 3 and 4 shows that all example articles are excellent in shelf life. Moreover, it excels also in a mold-release characteristic, and since the defect incidence rate of a moldings is also 0%, the epoxy resin constituent of an example article has high storage stability, and it turns out that it is suitable for using this as a closure ingredient of a semiconductor device. Furthermore, the good result was obtained in a PCT test and the crack-proof sex test. If the epoxy resin constituent of an example is used as a closure ingredient of a semiconductor device, the semiconductor device equipped with high dependability will be obtained from this. On the other hand, the defect of a semiconductor device had occurred over all and the example article of a comparison had the defect incidence rate especially as highest as 60% in four examples of a comparison. Moreover, the incidence rate of a solder crack was also as high as 20% or more.

[0088]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the thermosetting resin constituent of this invention With the hardening-accelerator content microcapsule (X component) with which the core section which consists of a hardening accelerator has the core/shell structure covered with the shell section which consists of thermoplastics Since the minerals bulking agent (Y component) which has the set-up particle size is contained so that it may become 0.5 to 1.5 times to the particle size of this hardening-accelerator content microcapsule, The above-mentioned minerals bulking agent (Y component) exists in the perimeter of the above-mentioned microcapsule, and destruction of the above-mentioned [ the operation like lubricant / an example and result ] microcapsule at the time of kneading of each component is prevented. Therefore, since a fluidity does not fall without emitting the hardening accelerator by which endocyst was carried out when this is used as a semi-conductor closure ingredient while storage stability improves, a void is not formed, either but the semiconductor package by the uniform resin seal is obtained.

[0089] And by setting up the ratio of the thickness of the shell section to the particle size of the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule (X component) with 3 - 25%, it becomes possible to fulfill to coincidence grant of sufficient reinforcement at the time of the kneading process of a thermosetting resin constituent, and the good emission of a hardening accelerator by which endocyst is carried out, and will become much more desirable.

[0090] In the case of the poly urea to which the thermoplastics which forms the shell section of the above-mentioned hardening-accelerator content microcapsule (X component) especially makes main

constituents the repeat unit expressed with said general formula (1), improvement in the stability at the time of storage and the destructive ease of the shell section at the time of hardened material shaping are given, and it is especially desirable.

[0091] Although the thermosetting resin constituent of this invention is the optimal as a closure ingredient of a semiconductor device as mentioned above, it is useful also in other fields, for example, fields, such as adhesives and a coating.

---

[Translation done.]